

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Appl. No. : 10/580,948 Confirmation No. 8887  
Applicants : Tatsuo KATAOKA et al.  
Filed : May 30, 2006  
Title : Printed Wiring Board, Its Manufacturing Method and Circuit Device  
Art Unit : 2841  
Examiner : Ishwarbhai B. Patel  
Customer No. : 28289

MAIL STOP AMENDMENT  
Commissioner of Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

Sir:

Pursuant to 37 C.F.R. §§1.56, 1.97 and 1.98, Applicants hereby submit this Supplemental Information Disclosure Statement together with a completed Form PTO/SB/08 and a copy of each reference cited along with an English-language Abstract thereof.

The references listed on Form PTO/SB/08 are cited in a Japanese Office Action dated July 3, 2007, in a counterpart Japanese application. A copy of the Japanese Office Action is enclosed, along with a Certification Under 37 C.F.R. §1.97(e)(1).

CERTIFICATION UNDER 37 C.F.R. §1.97(e)(1)

The undersigned hereby certifies that each item of information cited on the attached Form PTO/SB/08 was first cited in a communication mailed July 3, 2007, from the Japanese Patent Office in a counterpart Japanese application not more than three months prior to the filing of the accompanying Information Disclosure Statement.

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on July 17, 2007.

Diane Pauli

(Name of Person Mailing Document)

*Diane Pauli*  
Signature

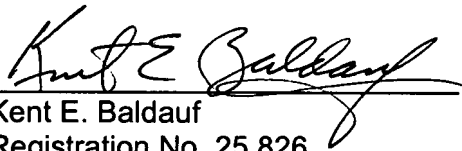
07/17/2007  
Date

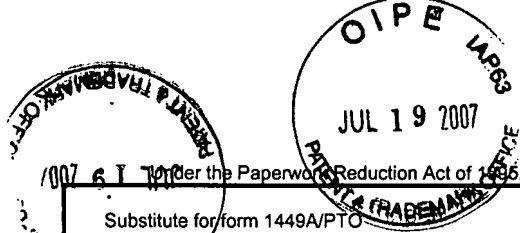
No fee is believed to be due for the filing of this Supplemental Information Disclosure Statement as it is being submitted within three months of the date of the [INSERT] Patent Office Search Report and includes a Certification under 37 C.F.R. §1.97(e)(1). Nevertheless, the Commissioner for Patents is hereby authorized to charge any additional fees which may be required to Deposit Account No. 23-0650.

This Information Disclosure Statement is submitted in duplicate.

Respectfully submitted,

THE WEBB LAW FIRM

By   
Kent E. Baldauf  
Registration No. 25,826  
Attorney for Applicants  
700 Koppers Building  
436 Seventh Avenue  
Pittsburgh, PA 15219  
Telephone: 412-471-8815  
Facsimile: 412-471-4094



Substitute for form 1449A/PTO

**INFORMATION DISCLOSURE  
STATEMENT BY APPLICANT**

(Use as many sheets as necessary)

**Complete if Known**

Application Number	10/580,948
Filing Date	May 30, 2006
First Named Inventor	Tatsuo KATAOKA
Art Unit	2841
Examiner Name	Ishwarbhai B. Patel
Attorney Docket Number	1217-061417

Sheet 1 of 1

**U.S. PATENT DOCUMENTS**

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Document Number	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
		Number - Kind Code <sup>2</sup> (if known)			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			
		US-			

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Foreign Patent Document		Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T <sup>6</sup>
		Country Code <sup>3</sup>	Number <sup>4</sup> Kind Code <sup>5</sup> (if known)				
		JP(1994)	06-120630 A	04-28-1994	Ulvac Japan Ltd.	English Abstract attached	
		JP(2003)	2003-037137 A	02-07-2003	Hitachi Cable Ltd.	English Abstract attached	
		JP(2005)	2005-023340 A	01-27-2005	Nihon Kagaku Sangyo Co	English Abstract attached	

Examiner  
SignatureDate  
Considered

\*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. <sup>1</sup> Applicant's unique citation designation number (optional). <sup>2</sup> See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov) or MPEP 901.04. <sup>3</sup> Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). <sup>4</sup> For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. <sup>5</sup> Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. <sup>6</sup> Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached. This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

## COPPER FOIL FOR PRINTED WIRING BOARD

**Publication number:** JP6120630

**Publication date:** 1994-04-28

**Inventor:** MOMONO TAKESHI; OTA YOSHIFUMI; MATSUMOTO  
MASAHIRO; NAKAMURA KYUZO; KAWAMURA  
HIROAKI

**Applicant:** ULVAC CORP

**Classification:**

- **International:** *H01B5/14; H05K1/09; H01B5/14; H01B5/14; H05K1/09;*  
*H01B5/14; (IPC1-7): H05K1/09; H01B5/14*

- **European:**

**Application number:** JP19920268858 19921007

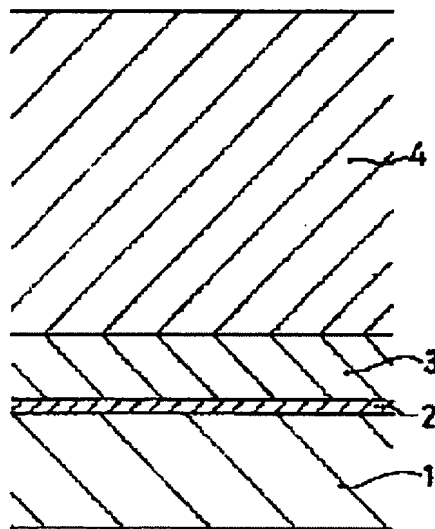
**Priority number(s):** JP19920268858 19921007

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP6120630

**PURPOSE:** To have adhesion equal to the case where a conventional chromium layer is used as a middle layer by etching a copper layer and an Ni-Cr copper layer successively in one kind of etchant, using the Ni-Cr copper layer, where nickel is added to chromium, as the middle layer between a supporting substrate and the copper layer.

**CONSTITUTION:** In a copper foil for a printed wiring board, an Ni-Cr copper layer, where Ni is 5-89 atomic %, is provided as a middle layer, between the supporting substrate 1 and the copper layers 3 and 4. In the constitution of the copper foil, the Ni-Cr-OX oxide made at the interface between the Ni-Cr copper layer 2 and the supporting substrate 1 is fine and high in adhesion similar to chromium oxide. Hereby, the interface between the Ni-Cr copper layer 2 and the copper layers 3 and 4 made thereon becomes strong coupling between metal and metal. Therefore, for the copper layers 3 and 4 under which the Ni-Cr copper layer 2 is made as the middle layer, the adhesive strength with the supporting substrate 1 becomes a high value of 1000g/cm.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-120630

(43) 公開日 平成6年(1994)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/09	C	6921-4E		
H 0 1 B 5/14	Z			

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-268858

(22) 出願日 平成4年(1992)10月7日

(71) 出願人 000231464

日本真空技術株式会社

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72) 発明者 桃野 健

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

(72) 発明者 太田 賀文

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

(72) 発明者 松本 昌弘

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 北村 欣一 (外2名)

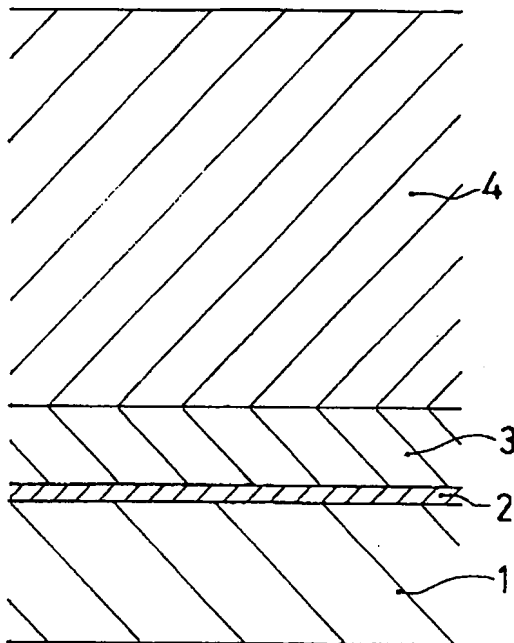
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント配線基板用の銅箔

(57) 【要約】

【目的】 支持基板と銅層との密着強度が1000g/cmと高く、また、1種類のエッチング溶液でラインスペース20μm程度の微細パターンの形成が出来るプリント配線基板用の銅箔。

【構成】 支持基板と銅層との間にNi量を特定範囲としたNi-Cr合金層を設けたプリント配線基板用の銅箔。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プリント配線基板用の銅箔において、支持基板と銅層との間に中間層としてNiが5at%~80at%のNi-Cr合金層を設けたことを特徴とするプリント配線基板用の銅箔。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線基板用の銅箔に関し、更に詳しくは、配線パターンを形成するためのエッチング処理を容易に行うことが出来、支持基板に対して優れた密着性を有するプリント配線基板用の銅箔に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プリント配線用の銅箔を被覆するための支持基板としては、テープ自動ボンディング(TAB)用、フレキシブルプリント配線板(FPC)用には、配線パターンと素子をハンダ付けを必要とする場合は耐熱性の要求性からポリイミド、ポリアミド等の耐熱性の高分子フィルムが、またハンダ付けを必要としない場合はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の高分子フィルムが知られており、また、リジット配線用にはアルミナ( $Al_2O_3$ )、ガラスエポキシ等のセラミックが知られている。そしてこれらの支持基板に厚さ12~50 $\mu m$ 程度の圧延銅箔或いは電解銅箔を接着剤で貼着してプリント配線基板用の銅箔とし、該銅箔に配線パターンを施していた。

【0003】最近、機器の小型化に伴い、配線パターンのファイン化に対応するため、従来の貼り合せ銅箔よりも更に薄い銅箔が要求されている。

【0004】この要求を満たすために、従来の貼り合せ銅箔の代わりにより薄膜化が可能なスパッタ法とメッキ法を組み合わせて支持基板上に成膜した銅箔が現在主流の位置を占めつつある。

【0005】また、高分子フィルム、セラミック等の支持基板と、その表面に被覆せる銅層との密着性は、その界面に酸化銅( $CuO$ ,  $Cu_2O$ )等の脆弱層が発生するために非常に弱く、プリント配線基板に要求される銅層との密着強度1000g/cmを維持するために通常、支持基板と銅層との間に中間層としてクロム層を設けていた。

【0006】そして、中間層として設けたクロムは酸化物、即ち酸化クロムとなって緻密な層を形成し、クロム層とその上に形成された銅層との界面は金属-金属の接合であるため、支持基板と銅層の間に酸化銅の脆弱層が発生することがない。

【0007】従って、支持基板と銅層との間に中間層としてクロム層を介在させることによりクロム層は厚さが200Åと薄いにもかかわらず両者間は1000g/cmの高い密着強度を得ることが出来る。

【0008】その構成の1例を図4に基づき説明する。

ポリイミド、アルミナ等の支持基板a上に銅層との密着性を確保するために厚さ200Å程度のクロム層bがスパッタ法で形成されている。また、クロム層bが形成された支持基板aをメッキ浴中で配線パターンとなる厚膜の銅層を電解メッキする際の初期電極となる厚さ200Å程度の下地銅層cがスパッタ法で形成されている。更に、クロム層bと下地銅層cが形成された支持基板aをメッキ浴中で電解メッキ法により厚さ20 $\mu m$ 前後のメッキ銅層dが下地銅層c上に形成されている。

【0009】そして、銅層c、dを所望の配線パターンに形成するために、銅層c、d上にレジスト材の塗布と、露光処理と、エッチング溶液中でのエッチング処理と、洗浄処理を行って該銅層c、dをプリント配線基板用の配線膜として使用する。

【0010】通常、銅層c、dのエッチング溶液としては、塩化第2鉄系を用い、クロム層bのエッチング溶液としてはクロムの耐食性の良さから塩化第2鉄と塩酸の混合液が用いられている。そして、エッチング処理を施す場合は、最初に塩化第2鉄液で銅層c、dのエッチング処理を行い、続いて塩化第2鉄と塩酸の混合液でクロム層bのエッチング処理を行う。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】前記構成の支持基板a上に被覆された銅層c、d(銅箔)およびクロム層bに配線パターンを形成するために、レジスト材の塗布、パターン露光、エッチング処理、洗浄処理を行うが、銅層c、dは塩化第2鉄系のエッチング溶液で容易に配線パターンを形成することが出来る。

【0012】しかしながら、クロムは耐食性に優れているから銅層と同じエッチング溶液ではパターンを形成することが出来ず、塩化第2鉄と塩酸との混合液で行うようにしているので、1種類のエッチング溶液で銅箔とクロム層のエッチング処理を連続的に行えず、従って、エッチング処理が2工程となり、しかもクロム層へのエッチング処理は短時間で終わらなければならないから、エッチング処理は複雑となるばかりではなく、全体のエッチング処理が長時間となるため、クロム層bへのエッチング処理時に既にエッチングされている銅層c、dの側壁にオーバーエッチングが進行して配線パターンに欠陥部が生じて断線に至るという問題がある。

【0013】また、支持基板と銅層との密着性を確保するために中間層としてクロム層を介在させる必要不可欠なことから、製品の歩留まりの低下と、コストアップの原因となっていた。

【0014】本発明はかかる問題点を解消し、1種類のエッチング溶液で配線パターンを形成することが出来、中間層としてクロム層を介在させた場合と同等の密着強度を有するプリント配線基板用の銅箔を提供することを目的とする。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明らは前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、支持基板と銅層との中間層としてクロム層の代わりにクロムにニッケルを添加したNi-Cr合金層を用いることにより、1種類のエッチング溶液で銅層とNi-Cr合金層を連続してエッチング処理することが出来、従来のクロム層を中間層とした場合と同等の密着性を有することを知見した。

【0016】本発明のプリント配線基板用の銅箔は前記知見に基づいてなされたものであり、プリント配線基板用の銅箔において、支持基板と銅層との間に中間層としてNiが5at%～80at%のNi-Cr合金層を設けたことを特徴とする。

【0017】

【作用】支持基板と銅層との間に中間層としてNi-Cr合金層が存在するため、支持基板と銅層との密着強度は1000g/cm<sup>2</sup>が得られ、また、1回のエッチング処理工程で銅層とNi-Cr合金層のエッチングを行って配線パターンの形成が容易となる。

【0018】

【実施例】以下添付図面により本発明のプリント配線基板用の銅箔を説明する。図1は本発明のプリント配線基板用の銅箔の1実施例を示し、図中、1はポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の高分子材、或いはアルミナ、ガラスエポキシ等のセラミック材から成る支持基板を示す。

【0019】支持基板1はその表面に例えばNiが70at%のNi-Cr合金をターゲット材とし、DCマグネトロンスパッタ法で成膜した厚さ200ÅのNi-Cr合金層2が形成されている。また、Ni-Cr合金層2上に例えば99.99%の無酸素銅をターゲット材とし、DCマグネトロンスパッタ法で成膜した厚さ200Åの銅層3が形成されている。更に、銅層3上には20wt%硫酸銅溶液中で電解メッキ法でメッキした厚さ20μmの銅層4が形成されている。

【0020】尚、Ni-Cr合金層2と銅層3は、1つの真空成膜室内にNi-Crカソードと銅カソードを設置し、DCマグネトロンスパッタ法により支持基板1を該真空成膜室内を通過させながら連続的に成膜した。

【0021】これらの構成は従来のプリント配線基板用の銅箔の中間層であるクロム層をNi-Cr合金層に置換した以外は同じ構成である。

【0022】本発明の銅箔構成において、Ni-Cr合金層2と支持基板1の界面に形成されるNi-Cr-O<sub>x</sub>の酸化物は酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO<sub>2</sub>)と同様に緻密で密着性が高く、これによりNi-Cr合金層2と、その上に形成された銅層3、4との界面は金属-金属の強い結合となる。よって、中間層としてNi-Cr合金層2が形成された銅層3、4は支持基板1との密着強度が1000g/cm<sup>2</sup>の高い値となる。

【0023】前記実施例では銅層4の形成にメッキ法を

用いたが、スパッタ法により銅層3を形成する際、銅層3の形成に連続させてスパッタ法で銅層4を形成してもよい。また、前記実施例ではNi-Cr合金層2上の銅層3の形成にスパッタ法を用いたが、蒸着法、CVD法で銅層3および銅層4の形成を連続的に形成してもよい。また、支持基板1上に形成するNi-Cr合金層2、銅層3および銅層4の形成をスパッタ法、蒸着法、CVD法のいずれか1つの方法、或いはこれらの方法を組み合わせて形成するようにしてもよい。

【0024】次に本発明の具体的実験例について説明する。

【0025】実験例

本実験例では支持基板1上へのNi-Cr合金層2、銅層3、銅層4の形成を次のように行った。

【0026】まず、厚さ50μmのポリイミドから成る支持基板1をNi-CrカソードとCuカソードを2台有する連続巻取式スパッタ装置を備えた真空成膜室内に載置した後、該真空成膜室内を真空ポンプ等を介して真空度1×10<sup>-5</sup>Torr以下に設定し、続いて該成膜室内が5×10<sup>-3</sup>Torrとなるようにアルゴンガスを導入した。次いで、支持基板1にDCマグネトロンスパッタ法で該支持基板1上に厚さ200Åの図2示すようなNiの含有量が異なった種々のNi-Cr合金層2を形成し、続いて該Ni-Cr合金層2上に厚さ2000Åの銅層3を連続形成した後、該支持基板1を真空成膜室内より取り出した。

【0027】尚、支持基板1上に形成するNi-Cr合金層2のNiの含有量調整は、Ni-Cr合金の組成(CrへのNiドープ量)を変化させたターゲットを用いて行い、また、Ni-Cr合金層2上に形成する銅層3は99.99%の無酸素銅をターゲットとした。

【0028】続いて、該支持基板1を20wt%の硫酸銅溶液中に浸漬し、電解メッキ法で銅層3上に厚さ20μmのメッキ銅層4を形成した後、該支持基板1を電解メッキ槽より取り出し、洗浄処理を行って、中間層としてNi含有量の異なるNi-Cr合金層を有する各基板用銅箔を作成した。

【0029】作成された各基板用銅箔の銅層3、4に配線パターンを形成すべく、常法に従い、レジスト材を塗布して露光し、ラインスペース20μmのレジストパターンを形成した後、塩化第2鉄の40g/リットル、温度50℃のエッチング溶液中への浸漬によるエッチング処理、並びに洗浄処理を行って銅層3、4に所定の配線パターンを形成した。

【0030】そして、各基板用銅箔の支持基板1と銅層3、4との密着強度(g/cm<sup>2</sup>)を180°反転剥離法(JPCA-FC01-4.4に準拠)により測定し、その測定結果を図2に示す。

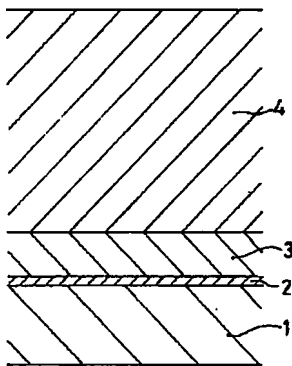
【0031】また、配線パターンが形成された各基板用銅箔の断面形状を走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、

その模式を図3に示した。尚、図3にはNi-Cr合金層中のNi含有量が0at%、4at%、5at%並びに80at%の場合のみを示した。

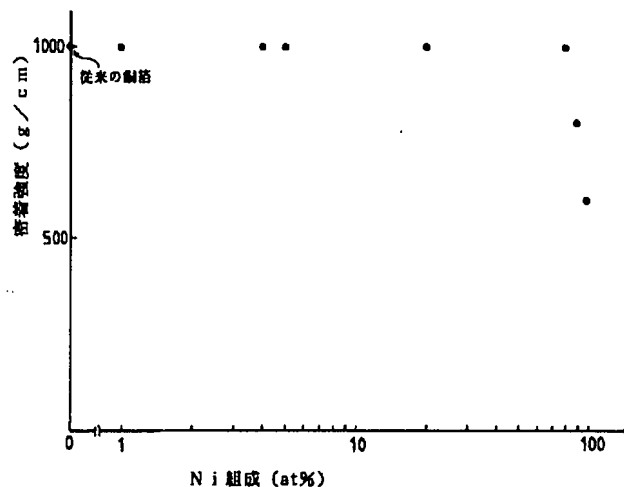
【0032】図2から明らかなように、Ni-Cr合金層中のNiが1at%~80at%の範囲で、Niを全く含まないクロム層のみの場合と同等の密着強度が得られることが確認された。また、図3から明らかなように、Ni-Cr合金層中のNiが4at%の場合、Niを全く含まないクロム層の場合は、エッチング処理時に中間層であるクロム層またはNiが4at%のNi-Cr合金層がエッチングされることなくそのまま残渣として残存するが、Niが5at%、80at%のNi-Cr合金層はエッチング時に、その上に形成されている銅層と一緒に除去されて配線パターンが確実に形成出来ることが確認された。

【0033】前記の如く、本発明の中間層としてNiが5at%~80at%のNi-Cr合金層を有する銅箔は、1000g/cmの高い密着強度を有し、かつ1種類のエッチング溶液で配線パターンを確実に形成することが可能となり、プリント配線基板の配線パターン形成の際、工程の簡略化、製品の歩留まりアップ、コストの削減に大きく寄与出来る。

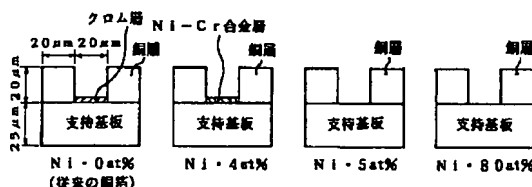
【図1】



【図2】



【図3】



【0034】

【発明の効果】本発明のプリント配線基板用の銅箔によるときは、支持基板と銅層との間にNiが5at%~80at%のNi-Cr合金層の中間層を設けるようにしたので、支持基板と銅層との密着強度は1000g/cmと高く、また、1種類のエッチング溶液でラインスペース20μm程度の微細パターンの形成が出来るため、プリント配線基板用の銅箔に配線パターンを形成する際、工程の簡略化、製品の歩留まりアップ、コスト削減に寄与することが出来る等の効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明銅箔の1実施例の断面図、

【図2】 本発明実験例における支持基板と銅層の密着強度とNi-Cr合金層中のNi量変化との関係を示す特性線図、

【図3】 本発明実験例におけるエッチング処理後のNi-Cr合金層中のNi量変化と支持基板上の銅層および中間層のエッチング状態の関係を示す模式図、

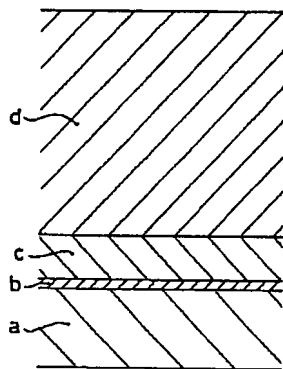
【図4】 従来銅箔の断面図。

【符号の説明】

1 支持基板、 2 中間層、 3, 4 銅層。



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 中村 久三

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技  
術株式会社千葉超材料研究所内

(72)発明者 川村 裕明

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技  
術株式会社千葉超材料研究所内